

Explore by Document Identifier started at: Thu Mar 17, 2005 at 11:37 AM

Explored by Document Identifier in CAPLUS.

CAPLUS Answers  
1 for FR2318896

Copyrights:

Copyright 2005 ACS (The UK patent material in this product/service is UK Crown copyright and is made available with permission. (C) Crown Copyright. The French (FR) patent material in this product/service is made available from Institut National de la Propriete Industrielle (INPI).) for database CAPLUS

Copyright 2005 ACS (Some records contain information from GenBank(R). See also: Benson D.A., Karsch-Mizrachi I., Lipman D.J., Ostell J., Rapp B.A., Wheeler D.L. Genbank. Nucl. Acids Res. 28(1):15-18 (2000). Property values tagged with IC are from the ZIC/VINITI data file provided by InfoChem.) for database REGISTRY

Copyright 2005 ACS (In addition to reactions indexed by CAS, CASREACT contains reactions derived from the following sources: ZIC/VINITI database (1974-1991) provided by InfoChem, INPI data prior to 1986, and Biotransformations database compiled under the direction of Professor Dr. Klaus Kieslich.) for database CASREACT

Copyright 2005 ACS for databases CHEMCATS and CHEMLIST

Bibliographic Information

**Regeneration of used poly(tetrafluoroethylene).** Kholodov, N. I.; Kholodova, V. M.; Chernakov, V. G.; Barkalov, I. M.; Gol'danskii, V. I.; Yuminov, V. S.; Mikhailov, A. I.; Gus'kov, A. M.; Krasnousov, L. A.; et al. (Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, U.S.S.R., USSR). Fr. Demande (1977), 23 pp. CODEN: FRXXBL FR 2318896 19770218 Patent written in French. Application: FR 75-23132 19750724. CAN 87:152748 AN 1977:552748 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

Patent Family Information

Patent No.	Kind	Date	Application No.	Date
FR 2318896	A1	19770218	FR 1975-23132	19750724
FR 2318896	B1	19771216		

Priority Application

FR 1975-23132	A	19750724
---------------	---	----------

Abstract

An aq. suspension of finely powd. waste PTFE (I) [9002-84-0] is activated by exposure to ionizing radiation and grafted under pressure, with an F-contg. monomer to give a reusable molding powder. Thus, 50 g powd. waste I (particle size 20  $\mu$ ) was placed in a reactor with 1.5 L water and the suspension was stirred at 760 rpm. The reactor was sealed and purged with N<sub>2</sub>, and tetrafluoroethylene gas was added at 5 atm. pressure. The reactor was irradiated with a 60Co source at 1.10-2 rad/s for 20 h and the temp. was kept at 70°. The monomer consumed lowered the pressure to 4 atm and caused an increase of 8.1 g in the wt. of I recovered. The I powder recovered was compressed 13 h at 400 kgf/cm<sup>2</sup> and 370° to give a product with bulk d. 2.20 g/cm<sup>3</sup>, tensile strength 180 kgf/cm<sup>2</sup>, and elongation at break 160%.

Answer 1:

**Bibliographic Information**

**Regeneration of used poly(tetrafluoroethylene).** Kholodov, N. I.; Kholodova, V. M.; Chemakov, V. G.; Barkalov, I. M.; Gol'danskii, V. I.; Yuminov, S.; Mikhailov, A. I.; Gus'kov, A. M.; Krasnousov, L. A.; et al. (Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, U.S.S.R., USSR). Fr. Demande (1977), 23 pp. CODEN: FRXXBL FR 2318896 19770218 Patent written in French. Application: FR 75-23132 19750724. CAN 87:152748, 1977:552748 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

**Patent Family Information**

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
FR 2318896	A1	19770218	FR 1975-23132	19750724
FR 2318896	B1	19771216		

Priority Application

FR 1975-23132	A	19750724
---------------	---	----------

**Abstract**

An aq. suspension of finely powd. waste PTFE (I) [9002-84-0] is activated by exposure to ionizing radiation and grafted under pressure, with an F-cor monomer to give a reusable molding powder. Thus, 50 g powd. waste I (particle size 20  $\mu$ ) was placed in a reactor with 1.5 L water and the suspension was stirred at 760 rpm. The reactor was sealed and purged with N, and tetrafluoroethylene gas was added at 5 atm. pressure. The reactor was irradiated with a  $^{60}\text{Co}$  source at 1.10-2 rad/s for 20 h and the temp. was kept at 70°. The monomer consumed lowered the pressure to 4 atm and caused an increase of 8.1 g in the wt. of I recovered. The I powder recovered was compressed 13 h at 400 kgf/cm<sup>2</sup> and 370° to give a product with bulk d. 2.20 g/cm<sup>3</sup>, tensile strength 180 kgf/cm<sup>2</sup>, and elongation at break 160%.

**Patent Classifications**

IPC: C08J011-04.

Indexing -- Section 35-6 (Synthetic High Polymers)

Waste solids

(PTFE powder, graft copolymer and regeneration of)

Polymerization

(graft, of waste PTFE powder with halogenated unsaturated monomers)

25038-71-5P

25038-89-5P

25067-11-2P

25120-57-4P

25684-76-8P

26838-50-6P

40905-84-8P

64155-70-0P

Role: PREP (Preparation)

(graft, manuf. of, using regenerated PTFE)

9002-84-0P

Role: PREP (Preparation)

(waste, powd., grafting and regeneration of)

## Bibliographic Information

Regeneration of used poly(tetrafluoroethylene). Kholodov, N. I.; Kholodova, V. M.; Chemakov, V. G.; Barkalov, I. M.; Gol'danskii, V. I.; Yuminov, S.; Mikhailov, A. I.; Gus'kov, A. M.; Krasnousev, L. A.; et al. (Institute of Chemical Physics, Academy of Sciences, U.S.S.R., USSR). Fr. Demande (1977), 23 pp. CODEN: FRXXBL FR 2318896 19770218 Patent written in French. Application: FR 75-23132 19750724. CAN 87:152748, 1977:552748 CAPLUS (Copyright 2005 ACS on SciFinder (R))

## Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
FR 2318896	A1	19770218		
FR 2318896	B1	19771216	FR 1975-23132	19750724

Priority Application

FR 1975-23132	A	19750724
---------------	---	----------

## Abstract

An aq. suspension of finely powd. waste PTFE (I) [9002-84-0] is activated by exposure to ionizing radiation and grafted under pressure, with an F-cor monomer to give a reusable molding powder. Thus, 50 g powd. waste I (particle size 20  $\mu$ ) was placed in a reactor with 1.5 L water and the suspension was stirred at 760 rpm. The reactor was sealed and purged with N<sub>2</sub>, and tetrafluoroethylene gas was added at 5 atm. pressure. The reactor was irradiated with a <sup>60</sup>Co source at 1.10-2 rad/s for 20 h and the temp. was kept at 70°. The monomer consumed lowered the pressure to 4 atm and caused an increase of 8.1 g in the wt. of I recovered. The I powder recovered was compressed 13 h at 400 kgf/cm<sup>2</sup> and 370° to give a product with bulk d. 2.20 g/cm<sup>3</sup>, tensile strength 180 kgf/cm<sup>2</sup>, and elongation at break 160%.

arch 2005

SciFinder

Page: 2

Supplementary Terms

PTFE waste grafting regeneration; copolymn graft PTFE waste

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
INSTITUT NATIONAL  
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :

**2 318 896**

(A utiliser que pour les  
commandes de reproduction).

A1

**DEMANDE  
DE BREVET D'INVENTION**

(21)

**N° 75 23132**

(54)

Procédé de régénération de polytétrafluoroéthylène usagé.

(51)

Classification internationale (Int. Cl.<sup>2</sup>). C 08 J 11/04; C 08 F 259/08.

(22)

Date de dépôt ..... 24 juillet 1975, à 15 h 19 mn.

(33) (32) (31)

Priorité revendiquée :

(41)

Date de la mise à la disposition du  
public de la demande ..... B.O.P.I. — «Listes» n. 7 du 18-2-1977.

(71)

Déposant : INSTITUT KHIMICHESKOI FIZIKI AKADEMII NAUK SSSR, résidant en  
U.R.S.S.

(72)

Invention de : N.I. Kholodov, V.M. Kholodova, V.G. Chernakov, I.M. Barkalov, V.I. Goldansky,  
V.S. Juminov, A.I. Mikhailov, A.M. Guskov, L.A. Krasnousov, S.A. Nazarov, T.A. Savkova,  
A.N. Ponomarev, V.S. Oskin, M.A. Skrebkov et A.I. Bolsakov

(73)

Titulaire : *Idem* (71)

(74)

Mandataire : Cabinet Lavoix, 2, place d'Estienne-d'Orves, 75441 Paris Cedex 08.

La présente invention concerne la régénération et la modification de matières polymères et, plus précisément, un procédé de régénération de polytétrafluoroéthylène (PTFE) usagé.

5 L'intérêt que présente actuellement la recherche de procédés nouveaux de régénération de polytétrafluoroéthylène ( -  $\text{CF}_2$  -  $\text{CF}_2$  - )<sub>n</sub> s'explique par le fait qu'au cours de son utilisation le polytétrafluoroéthylène ne subit pas de vieillissement, ni d'oxydation, conserve l'ensemble des intéressantes propriétés propres aux molécules de polymères perfluorés et garde un prix élevé. Les  
10 quantités de polytétrafluoroéthylène accessibles à la régénération atteignent 65 à 85 % de la production annuelle de polytétrafluoroéthylène primaire et sont constituées de matières résiduelles d'ouvrages usés ainsi que de déchets de traitement thermique et d'usinage mécanique des ébauches en polytétrafluoroéthylène.

15 On connaît déjà plusieurs procédés destructifs de régénération et de modification de polytétrafluoroéthylène. Suivant l'un des procédés (procédé de frittage prolongé sous pression) on effectue le soudage thermique dans des moules fermés des résidus broyés de transformation du PTFE. Le soudage est associé à une dégradation, et, par conséquent, à une baisse des caractéristiques physiques, chimiques et autres du polymère régénéré par rapport à la matière initiale /cf. G.I. Cuinevich, Z.G. Schusterman, E.V. Vasiliev. Plasticheskiy massy, 10, 72 (1973); E. Golsh. Applied Plastics, 12, n°2, 24 (1969)/.

25 Un autre procédé de dégradation thermique complète de PTFE usagé consiste à le dépolymériser en monomère à une température de 415 à 600 °C sous un vide poussé avec repolymérisation subséquente du tétrafluoroéthylène en polymère. Ce procédé comporte plusieurs étapes technologiques (dégradation à haute température, rectification, repolymérisation) et entraîne une perte de 5 à 40 % de matière première /M. Lazar, R. Rado, N. Kliman. Polymères fluorés Ed. Khimiya, Moscou - Léninegrad, 1965 (en russe). L'ouvrage original a été  
30 édité en langue slovaque - voir Lazar Milan, Rado Rudolf, Kliman Norbert. Fluoruhlikové plastické látky. Slovenské vydavateľstvo technickej literatúry, Bratislava, 1960/.

35 On connaît déjà un procédé de modification destructrice du PTFE usagé suivant lequel on soumet le polymère à une dégradation combinée thermique et sous rayonnement à des doses intégrées allant

jusqu'à  $10^8$  rad /brevet britannique n° 768 584, 1957; Matsumaa, Watanabe et alia. Chemistry of High Polymers, 25, 160, pp. 4775 à 4781, (1958)/. L'action combinée du rayonnement et de la chaleur abaisse la viscosité du bain de fusion de PTFE jusqu'à  $10^7$  poises.

5 Toutefois la matière thermoplastique non saturée que l'on obtient est sensiblement inférieure en ce qui concerne sa stabilité thermique, ses caractéristiques mécaniques électriques et autres, au polymère primaire à cause de sa forte dégradation irréversible.

On connaît également dans la littérature un procédé de modification de la surface d'articles finis en polytétrafluoroéthylène par greffage sous rayonnement de monomères d'hydrocarbures. Dans le cas d'une modification des articles dans la masse, il se forme des copolymères séquencés PTFE - polymères hydrocarbonés. Ce procédé de modification n'a d'importance pratique que pour conférer un certain nombre de propriétés (telles que l'aptitude au collage, la perméation) aux articles finis. Pour cette raison les monomères que l'on emploie dans ce procédé doivent différer sensiblement par leur nature du tétrafluoroéthylène c'est-à-dire qu'ils ne doivent pas contenir d'atomes de fluor ce qui nuit aux caractéristiques du polylène initial.

20 Le but de la présente invention est d'éliminer les inconvénients mentionnés ci-dessus.

On s'est donc proposé de trouver des conditions de régénération du polytétrafluoroéthylène usagé qui permettent de rétablir l'aptitude du PTFE à la plastification et d'utiliser par là-même les caractéristiques initiales intéressantes du PTFE, ainsi que d'obtenir des copolymères séquencés modifiés à base du PTFE usagé.

L'invention a pour objet de régénérer du polytétrafluoroéthylène usagé en effectuant une copolymérisation séquencée par greffage sous rayonnement d'au moins un des monomères fluorés répondant à la formule générale  $C_2F_xR_{4-x}$  dans laquelle x est un nombre entier de 1 à 4, pour  $R = H$ ; x est égal à 3 pour  $R = CF_3, Cl, C_6H_5, C_6F_5$  par activation d'une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé en particules dont les dimensions ne dépassent pas 100 microns ou d'une suspension de ladite poudre dans l'eau ou dans l'un des monomères fluorés précédents sous un rayonnement ionisant, dans une atmosphère d'au moins un des monomères fluorés précédents ou d'un gaz inerte sous une pression ne dépassant pas 5 mm de Hg ou sous un vide ne dépassant pas

sant pas  $1.10^{-2}$  mm de Hg, à des doses intégrées de  $1.10^3$  à  $1.10^6$  rad, à un débit de dose de  $1.10^{-2}$  à  $1.10^2$  rad/s, la teneur en oxygène ne dépassant pas  $2.10^{-3}\%$  en volume, à des températures de  $-196^\circ\text{C}$  à  $100^\circ\text{C}$  et sous une tension de vapeur des monomères fluorés de  $10^{-1}$  à 50 atm.

Il est avantageux, suivant l'invention, d'utiliser comme rayonnement ionisant un rayonnement gamma, des rayons X, un rayonnement bêta, des électrons accélérés, un rayonnement ultraviolet.

Dans les cas où on utilise du polytétrafluoroéthylène en poudre, il est recommandé, suivant l'invention, d'effectuer l'activation de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé par traitement aux plasmas obtenus par décharges à haute fréquence.

On entend par l'expression "traitement aux plasmas" un traitement de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé par un plasma d'électrons et d'ions qui se forme dans la zone d'une décharge à haute fréquence dans une atmosphère de gaz inerte tel que l'hélium, le néon, l'argon ou dans une atmosphère de monomères tels que le tétrafluoroéthylène sous une pression ne dépassant pas 5 mm de Hg. Sous l'action des électrons et des ions du plasma d'une énergie de 10 à 30 000 eV, il s'accumule à la surface de la poudre de PTFE usagé des radicaux libres à des concentrations allant jusqu'à  $10^{18}$  radicaux par gramme de PTFE usagé traité, ce qui équivaut à une dose intégrée d'environ  $5.10^5$  rad.

La réalisation du procédé suivant l'invention de régénération de polytétrafluoroéthylène usagé est possible selon deux modes de réalisation qui diffèrent essentiellement et qui mènent à un PTFE régénéré pur et à un PTFE régénéré modifié.

On entend par produit régénéré pur, un produit obtenu par copolymérisation séquencée sous rayonnement par greffage de polytétrafluoroéthylène usagé avec son monomère, à savoir le tétrafluoroéthylène.

On entend par produit régénéré modifié un produit obtenu par copolymérisation séquencée sous rayonnement par greffage d'un polytétrafluoroéthylène usagé avec des monomères répondant à la formule  $\text{C}_2\text{F}_x\text{R}_{4-x}$ , dans laquelle x est un entier de 1 à 3 pour  $\text{R} = \text{H}$ ,  $x = 3$  pour  $\text{R} = \text{CF}_3$ ,  $\text{Cl}$ ,  $\text{C}_6\text{F}_5$ ,  $\text{C}_6\text{H}_5$ . On classe avec lesdits monomères aussi bien des composés capables, dans les conditions du procédé suivant l'invention, de former des copolymères séquencés greffés avec



le polytétrafluoroéthylène usagé en lui conférant des caractéristiques nouvelles, que des composés qui n'entrent pas spontanément dans la réaction de copolymérisation séquencée par greffage avec le polytétrafluoroéthylène usagé et qui ne sont utilisés que sous  
5 forme de mélanges avec les monomères fluorés actifs indiqués ci-dessus. Parmi les monomères fluorés actifs on classe, avec le tétrafluoroéthylène, le trifluorochloroéthylène, le trifluoroéthylène, etc...

Parmi les monomères fluorés inactifs on classe les composés  
10 répondant à la formule suivante :  $C_2 F_x R_{4-x}$ , dans laquelle  $R = CF_3$ ,  $C_6F_5$ ,  $C_6H_5$ ,  $x$  étant égal à 3, ou bien l'éthylène et le monochloroéthylène.

Dans le cas de la régénération pure, lorsqu'on utilise à titre de monomère fluoré le tétrafluoroéthylène, il est recommandé  
15 d'effectuer la copolymérisation séquencée suivant l'invention dans une suspension aqueuse d'une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé dont les particules ont une dimension moyenne ne dépassant pas 30 microns; on active la suspension dans une atmosphère de tétrafluoroéthylène à une dose intégrée de  $1.10^3$  à  $1.10^4$  rad, à un débit  
20 de dose de  $1.10^{-2}$  à 10 rad/s, à une température de + 70 °C et sous une pression de tétrafluoroéthylène de 0,1 à 5 atm.

Dans le cas d'une régénération avec modification où on emploie comme monomères fluorés des composés répondant à la formule  $C_2 F_x R_{4-x}$  dans laquelle  $x$  est un entier de 1 à 3 pour  $R = H$  et  
25  $x = 3$  lorsque  $R = Cl$ , il est recommandé suivant l'invention de réaliser l'activation de la suspension de polytétrafluoroéthylène dans une atmosphère d'au moins un desdits monomères fluorés à une dose intégrée de  $1.10^3$  à  $1.10^5$  rad, à un débit de dose de  $1.10^{-1}$  à 50 rad/s et à une température de -20 °C à + 100 °C.

On augmente le débit de dose encore davantage quand on effectue une régénération avec modification avec mise en oeuvre des monomères inactifs fluorés ou chlorés indiqués ci-dessus. C'est ainsi que suivant l'invention quand on utilise un mélange de monomères fluorés répondant à la formule  $C_2 F_x R_{4-x}$  dans laquelle  $x$  est  
30 un entier de 1 à 4 pour  $R = H$ ;  $x = 3$  lorsque  $R = Cl$ , avec de l'éthylène, du monochloroéthylène, un composé répondant à la formule  $C_2 F_x R_{4-x}$ , dans laquelle  $x = 3$  pour  $R = CF_3$ ,  $C_6F_5$ ,  $C_6H_5$ , on effectue l'activation de la suspension du polytétrafluoroéthylène usagé

dans une atmosphère dudit mélange de monomères à des doses intégrées de  $1.10^4$  à  $1.10^6$  rad, à un débit de dose de 1 à  $1.10^2$  rad/s, à une température de 30 à 100 °C et sous une pression dudit mélange de monomères de 1 à 50 atm.

5        Quand on applique le procédé à une poudre préalablement irradiée on peut réduire la dose intégrée de rayonnement ionisant dans le cas où, suivant l'invention, on effectue d'abord l'activation de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé à une température de -196 °C à -130 °C sous vide, la pression résiduelle ne dépassant pas  $1.10^{-2}$  mm de Hg, puis on envoie dans le réacteur au moins 10        l'un desdits monomères fluorés, on porte la température à 0 °C, on ajoute à la poudre activée de polytétrafluoroéthylène de l'eau pour la formation d'une émulsion aqueuse et on achève la copolymérisation séquencée par greffage à des températures de 0 °C à 100 °C.

15        Une caractéristique particulière du procédé de régénération de polytétrafluoroéthylène usagé suivant l'invention réside dans la faible consommation de monomères fluorés de l'ordre de 5 à 50 % de la masse du PTFE usagé.

20        Comme le montre ce qui vient d'être exposé, le procédé suivant l'invention permet d'obtenir en partant de polytétrafluoroéthylène usagé une classe nouvelle de copolymères séquencés greffés présentant un intérêt industriel. En outre le procédé proposé permet d'utiliser conjointement avec des monomères fluorés actifs, capables d'entrer dans les réactions d'homopolymérisations par ac- 25        tivation sous rayonnement, des monomères fluorés et non fluorés inactifs qui ne participent pas dans les conditions indiquées à des réactions d'homopolymérisation ( $C_2F_3CF_3$ ,  $C_6F_5C_2F_3$ ,  $C_6H_5C_2F_3$ ,  $C_2H_3Cl$ ,  $C_2H_4$ ).

30        On peut soumettre à la régénération suivant le procédé de l'invention du polytétrafluoroéthylène usagé provenant pratiquement de toutes les sources accessibles, notamment des résidus de transformation thermique et mécanique des ébauches et des pièces constituées de polytétrafluoroéthylène pur ou entrant dans une composition.

35        Le procédé de régénération du PTFE usagé comprend les étapes de préparation et de purification des matières premières, de broyage et de réduction en poudre fine, de fractionnement et de régénération avec modification proprement dite par greffage sous rayonne-

- ment avec transformation subséquente des produits régénérés en articles finis. Avant l'admission au broyage il importe de débarrasser le PTFE usagé des impuretés mécaniques et des huiles qui inhibent la copolymérisation séquencée par greffage. L'opportunité de
- 5 la mise en oeuvre de tel ou tel mode de purification dépend du taux de pollution du PTFE usagé admis pour être régénéré. Il importe d'effectuer avec un soin particulier la purification des matières premières admises pour obtenir des produits régénérés présentant de bonnes caractéristiques physiques, mécaniques, électriques, etc...
- 10 On élimine les poussières par flottation, par dissolution des poussières dans des acides, par élimination mécanique d'une couche polluée fine des ouvrages de grandes dimensions. L'élimination des huiles se fait par traitement des copeaux et des fragments de PTFE usagé aux solvants et agents d'extraction organiques. Le mode de mise
- 15 en oeuvre préféré de purification des matières premières des substances organiques et des poussières consiste à traiter thermiquement pendant 1 à 2 heures les matières avant le broyage à une température de 300 à 360 °C avec un échauffement rapide (à une allure arbitraire). Le régime de refroidissement peut être aussi bien arbitraire
- 20 que réglable, visant à créer le degré requis de cristallinité. On dirige le PTFE usagé purifié vers un broyage mécanique et une réduction en poudre fine.

L'une des conditions essentielles de réalisation du procédé suivant l'invention de régénération de polytétrafluoroéthylène usagé

25 consiste à obtenir une poudre fine de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension de particules ne dépassant pas 100 microns, alors que dans le cas de la régénération pure, quand on utilise comme monomère fluoré le tétrafluoroéthylène, les dimensions moyennes des particules en poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ne doivent pas

30 dépasser 30 microns. En outre la poudre de PTFE usagé doit se présenter sous forme d'une fraction relativement étroite dont la dispersion ne dépasse pas les dimensions moyennes des particules de la poudre de PTFE. Dans ce cas plus la surface spécifique de la poudre est développée, meilleure est la qualité du produit régénéré.

- 35 On réussit à préparer une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension de particules ne dépassant pas 100 microns et ayant une dimension moyenne de particules de 10 à 30 microns en utilisant notamment une unité de broyage à basse température et de

réduction en poudre fine.

Dans les unités mentionnées ci-dessus le polytétrafluoroéthylène usagé et les dispositifs de broyage sont refroidis à l'azote liquide à une température inférieure au point de transition vitreuse du polytétrafluoroéthylène c'est-à-dire au-dessous de  $-130^{\circ}\text{C}$ , jusqu'à une température de  $-196^{\circ}\text{C}$ . A titre de matériel pour le broyage on utilise des broyeurs à fraises, des broyeurs désintégrateurs, des broyeurs vibrants, des broyeurs à air comprimé.

Le choix d'un mode de broyage à basse température du polytétrafluoroéthylène permet de réduire au minimum la pollution du PTFE et l'entraînement du matériau constituant les organes de travail dans le PTFE à broyer.

On réalise la régénération du PTFE usagé dans un réacteur chimique sous rayonnement. Les modes de réalisation suivants du procédé de régénération sont possibles.

En partant d'une poudre finement divisée de PTFE usagé, on prépare une suspension ayant une concentration en phase solide d'environ 5 à 25 % en poids. On peut utiliser comme milieu liquide de suspension aussi bien l'eau que l'un des monomères fluorés notamment le perfluorostyrène, l' $\alpha, \beta$ -trifluorostyrène et le trifluorochloroéthylène. La phase liquide assure l'évacuation de la chaleur de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage qui prévient les surchauffements locaux à la surface de la poudre et contribue à un greffage plus uniforme de la couche de polymère neuf (copolymère) dans la totalité de la masse de la phase solide. La distribution uniforme des particules de poudre dans la phase liquide est maintenue par un brassage énergique. Pour stabiliser la suspension dans l'eau on emploie des agents de mise en émulsion choisis parmi des acides perfluorocarboxyliques en  $\text{C}_3\text{-C}_5$ .

Pour la réalisation efficace des procédés de régénération avec modification et particulièrement de la régénération pure le choix des conditions qui permettent d'obtenir la dose intégrée minimale d'irradiation d'un PTFE usagé pour un rendement imposé en copolymère séquencé greffé présente un caractère critique. Le mode de réalisation préféré du procédé suivant l'invention consiste à activer la copolymérisation séquencée par greffage par irradiation d'une suspension aqueuse d'une poudre de PTFE usagé en présence de tétrafluoroéthylène ou d'autres monomères fluorés ou de leurs mélanges.

En procédant de cette façon on arrive à utiliser pour la conduite de la réaction des centres instables de courte durée de vie, tels que des radicaux dans la poudre de PTFE irradiée. Leur concentration dépasse de plus d'une unité décimale la concentration en radicaux stables.

Il est indispensable de créer par un brassage énergique une distribution uniforme des bulles de monomères fluorés en phase gazeuse dans la suspension aqueuse. Un régime de ce type pour le procédé est indispensable pour qu'il garde son aptitude à la régulation, en prévenant l'emballement spontané de la réaction et la formation d'une surface de contact plus développée entre la phase gazeuse des monomères fluorés et les particules de poudre. Cette dernière condition est essentielle car la copolymérisation séquencée par greffage joue un rôle essentiel dans le cas d'un contact immédiat entre la poudre et la phase gazeuse du monomère fluoré.

Dans tous les modes de réalisation du procédé, pour éviter une dégradation excessive du PTFE usagé, catalysée par l'oxygène et pour le maintien de l'aptitude à la régulation (le réglage) de la réaction, la teneur en oxygène des monomères ne doit pas dépasser les concentrations tolérées. Pratiquement pour tous les monomères fluorés recommandés, la teneur limite en oxygène ne dépasse pas  $2.10^{-3}\%$  en volume. Une condition analogue reste également en vigueur dans le mode de réalisation qui prévoit l'activation préalable de la poudre par irradiation ou traitement aux plasmas sous une pression résiduelle en monomères de  $1.10^{-2}$  mm de Hg.

Le mode de réalisation le plus commode pour la mise en oeuvre du procédé de régénération suivant l'invention, en présence de monomères fluorés, consiste à utiliser des sources industrielles de rayonnement gamma. Dans le mode de réalisation avec activation préalable de la surface d'une poudre sèche de PTFE usagé en vue de l'accumulation de radicaux stabilisés, il est préférable de mettre en oeuvre un rayonnement caractérisé par un haut transfert linéaire d'énergie tel qu'un rayonnement bêta d'électrons accélérés, un rayonnement ultraviolet, un traitement aux plasmas (décharges lentes, action de très hautes fréquences, etc., etc.) On arrive ainsi à réduire la dose intégrée d'irradiation de la poudre, à prévenir la dégradation dans la masse du PTFE initial et à diminuer le rendement en homopolymère (ou en homocopolymère). Avant de procéder à l'acti-

vation superficielle il est indispensable de refroidir la poudre au-dessous du point de transition vitreuse jusqu'à une température de  $-196^{\circ}\text{C}$ .

Au cours de la régénération pure, c'est-à-dire de l'utilisation du monomère le plus actif qu'est le tétrafluoroéthylène, on arrive à obtenir un taux de conversion de celui-ci égal à 50 à 100% dans une couche greffée de poudre de produit régénéré, dans des conditions relativement ménagées avec une dose intégrée de rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  de 1000 à 3000 rad et, en tous cas, ne dépassant pas 10 000 rad.

Tant dans le mode de réalisation avec régénération pure que dans tous les modes de réalisation de régénération avec modification, pour augmenter le rapport du rendement en copolymère séquencé greffé au rendement en homopolymère, on doit faire correspondre à une élévation de pression du monomère fluoré, une diminution des débits de dose dans l'intervalle de valeurs indiqué. En général la copolymérisation séquencée par greffage commence immédiatement après le début de l'irradiation en présence de monomère fluoré. Comme on a pu le constater dans des essais à blanc l'homopolymérisation du tétrafluoroéthylène est précédée d'une période d'induction qui dure de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures. La durée de la période d'induction augmente à des débits de dose réduits. Le rendement en homopolymère ne dépasse généralement pas 3 à 10 % de la conversion totale du polytétrafluoroéthylène. Avant d'introduire le monomère fluoré dans le réacteur et de commencer son irradiation, on soumet la suspension de poudre à une désaération et à une désoxygénation en la balayant par de l'azote très pur. Pour préparer la suspension on utilise de l'eau bidistillée. Pour la régénération pure une température d'environ  $+70^{\circ}\text{C}$  est optimale. Elle permet de maintenir en effet une vitesse élevée de copolymérisation séquencée par greffage. On lave à l'eau et on sèche le polytétrafluoroéthylène régénéré obtenu par le procédé suivant l'invention. C'est une poudre blanche friable qui se prête à une mise en forme par des procédés communément utilisés pour le polytétrafluoroéthylène neuf, tels que le moulage sous pression, le frittage à l'état libre, l'extrusion sous des pressions très élevées (dans des ram-extruders) etc...

Dans le cas de régénération avec modification, lorsqu'on uti-

- lise d'autres monomères fluorés actifs répondant à la formule  $C_2F_xR_{4-x}$ , dans laquelle x est un entier de 1 à 3 pour R = H et x = 3 pour R = Cl ou leurs mélanges, des mélanges desdits monomères fluorés avec le tétrafluoroéthylène ainsi que des mélanges desdits monomères fluorés avec des monomères fluorés moins actifs tels que  $C_3F_6$ ,  $C_2F_3C_6H_5$ ,  $C_2F_3C_6F_5$ , étant donné la baisse du rendement radiochimique de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage, il convient d'effectuer l'activation dans un intervalle de doses intégrées plus étendu, entre  $1.10^3$  et  $1.10^5$  rad. Pour de nombreux monomères fluorés indiqués et leurs mélanges, tels que  $C_2F_3Cl$ ,  $C_2F_3H$ , des mélanges de  $C_2F_4$  et de  $C_2F_3Cl$ , etc., la dose intégrée suffisante pour obtenir un taux de conversion du copolymère séquencé greffé de 20 à 50 % en poids, se rapproche de la limite inférieure de l'intervalle des doses intégrées indiquées ci-dessus et ne dépasse pas 10 000 rad.

Dans le cas décrit de régénération avec modification il est avantageux d'activer la réaction de copolymérisation séquencée par greffage à un débit de dose de  $1.10^{-1}$  à  $5.10$  rad/s, à des températures de  $-20$  °C à  $100$  °C. Aux températures supérieures à  $0$  °C, on utilise à titre de phase liquide de la suspension l'eau ou des dérivés fluorés de styrène.

Aux températures inférieures à  $0$  °C la phase liquide peut être constituée par le monomère fluoré utilisé, notamment par le trifluorochloroéthylène. Dans chaque cas on choisit la température optimale de copolymérisation séquencée par greffage dans l'intervalle indiqué de température, suivant le caractère du monomère fluoré utilisé ou des mélanges de monomères fluorés, température de  $-20$  °C à  $35$  °C pour  $C_2F_3Cl$ , température de  $70$  °C pour  $C_2F_3H$ , etc... Pour le groupe indiqué des monomères fluorés, dans les conditions indiquées de régénération avec modification, on peut noter comme particularité l'absence de période d'induction de la copolymérisation séquencée par greffage. Le rendement en homopolymère (homocopolymère) en l'absence de réaction de transfert de chaîne de radical superficiel est également peu important.

Des conditions encore plus sévères de réalisation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage sont nécessaires à la régénération avec modification du polytétrafluoroéthylène usagé avec des mélanges de monomères qui contiennent, conjointement avec

les monomères fluorés actifs nommés ci-dessus, des monomères inactifs ou peu actifs tels que le chlorure de vinyle, l'éthylène, etc... Dans ce cas on effectue l'activation à doses intégrées augmentées atteignant  $1.10^4$  à  $1.10^6$  rad, à un débit de dose de 1 à  $1.10^2$  rads/s sous une pression totale du mélange des monomères de 1 à 50 atm et à une température allant jusqu'à 100 °C.

Pour tous les modes de réalisation proposés de régénération du polytétrafluoroéthylène usagé par différents groupes de monomères fluorés et leurs mélanges, il est préférable de réaliser le procédé suivant l'invention à l'aide d'une suspension aqueuse de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé.

Dans le cas où on soumet à l'activation une poudre sèche de polytétrafluoroéthylène usagé, on effectue la régénération de ce dernier par mise en oeuvre de radicaux stabilisés qui se sont formés sous l'action exercée sur la surface de la poudre par un rayonnement bêta d'électrons accélérés, de plasmas ou d'un rayonnement ultraviolet. La stabilisation des radicaux sur la poudre sèche de polytétrafluoroéthylène usagé résulte du refroidissement jusqu'à des températures inférieures au point de transition vitreuse de polytétrafluoroéthylène (environ - 130 °C) allant jusqu'à - 196 °C. A cet effet on refroidit la poudre jusqu'au début de l'activation par de l'azote liquide. Les radicaux stabilisés de ce genre s'appellent des post-radicaux.

On effectue l'accumulation de post-radicaux à des doses intégrées de  $1.10^4$  à  $1.10^6$  rad en présence ou en absence de monomères fluorés. Après l'accumulation des post-radicaux on élève toujours la température (on procède à une décongélation) en présence de monomères fluorés actifs que l'on condense sur la poudre avant ou après son activation. La décongélation de la poudre activée en présence de monomères fluorés permet d'utiliser pour la copolymérisation séquentielle par greffage des radicaux qui sont libérés dans un intervalle de température allant de -196 °C à 0 °C et d'abaisser de ce fait la dose intégrée nécessaire pour obtenir un taux de conversion imposé du copolymère séquencé greffé. L'existence d'un régime transitoire depuis la température de -196 °C jusqu'à la température de 0 °C est une particularité du mode de réalisation de régénération de la poudre sèche de polytétrafluoroéthylène. Une fois atteinte la température de 0 °C et au-delà, on régénère le polytétrafluoroéthylène.



lène usagé d'une façon analogue aux modes de réalisation de régénération décrits pour un état en suspension (pression du monomère ou du mélange de monomères, température, présence de la phase liquide de la suspension - l'eau ou un monomère liquide correspondant, etc...)

- 5 Dans le procédé suivant l'invention il est avantageux d'effectuer la régénération pure et la régénération avec modification du polytétrafluoroéthylène usagé avec mise en oeuvre d'une activation périodique, ce qui entraîne une réduction de la dose intégrée requise par l'utilisation du post-effet dans les intervalles entre deux
- 10 séances d'irradiation.

- Pratiquement tous les cas décrits de régénération sont caractérisés par un effet thermique de la réaction marqué. On réussit à régler la température dans le réacteur à condition de pratiquer un brassage intense et continu de la suspension, par évacuation de la
- 15 chaleur des parois du réacteur au moyen d'un agent véhicule de la chaleur (un agent frigorigène, notamment par admission d'eau ou de saumure dans la chemise du réacteur. On purifie des inhibiteurs les monomères fluorés utilisés pour la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé avant de les admettre dans le réacteur, en appliquant
- 20 des procédés classiques. On les fait passer notamment à travers du charbon actif.

- La microstructure des particules de poudre du produit régénéré est caractérisée par la présence du "noyau" interne inactif enveloppé dans une couche superficielle active constituée par un polymère
- 25 ou un copolymère fluoré neuf permettant de rétablir et de modifier les caractéristiques du polytétrafluoroéthylène usagé de départ.

- Au cours de la conversion thermique qu'est la plastification des ébauches en produits régénérés obtenus par le procédé suivant l'invention, il se forme à partir du polymère fluoré ou du copolymère fluoré une matrice qui absorbe, en bloc avec les "noyaux" de
- 30 poudre de polytétrafluoroéthylène usagé dispersés dedans, toutes les contraintes qui naissent au cours de la plastification sans dégradation des liaisons qui se sont formées entre le "noyau" et le "revêtement".

- 35 Les produits régénérés modifiés sont des copolymères séquencés greffés à base de polytétrafluoroéthylène usagé et de polymères ou de copolymères fluorés, produits voisins par leurs caractéristiques, qui forment une couche suffisamment importante autour du

"noyau" qui, à l'encontre du polytétrafluoroéthylène, possède une fluidité visqueuse. Cela lève automatiquement des difficultés techniques bien connues qui accompagnent la transformation du polytétrafluoroéthylène. D'un autre côté les produits régénérés modifiés obtenus suivant le procédé de l'invention se distinguent avantageusement des homopolymères fluorés car ils se composent pour 50 à 90 % de polytétrafluoroéthylène.

Simultanément, la présence d'une liaison chimique entre le "revêtement" et le "noyau" ainsi que le ramollissement de la couche contiguë à la surface des particules de polytétrafluoroéthylène usagé au cours de la copolymérisation séquencée par greffage confère au produit régénéré des avantages sur les mélanges mécaniques correspondants des polymères.

La production de produits régénérés modifiés est rentable non seulement du fait du bas prix de revient de la matière première qu'est le polytétrafluoroéthylène usagé, mais encore du fait d'une consommation relativement modérée de monomères fluorés qui sont utilisés tels quels ou, le plus souvent, sous forme de mélanges avec le tétrafluoroéthylène et d'autres monomères fluorés actifs. Les produits régénérés modifiés sont des matières thermoplastiques et peuvent être mis en forme par des procédés traditionnels de transformation des matières thermoplastiques : par injection, par moulage sous pression à températures élevées, par extrusion sous pressions très élevées, etc... Les produits régénérés modifiés peuvent être utilisés tels quels ou bien dans des matériaux composites.

D'autres caractéristiques et avantages de l'invention seront mieux compris à la lecture de la description qui va suivre de plusieurs exemples concrets de sa réalisation.

#### Exemple 1.

On place dans un réacteur métallique étanche de 2,5 l de capacité, muni d'un agitateur tournant à 760 tr/mn et d'une enveloppe pour agent véhicule de la chaleur (agent frigorigène) 50 g d'une poudre fine de polytétrafluoroéthylène usagé, ayant une dimension moyenne de particules de 20 microns. On place dans le réacteur 1,5 l d'eau bidistillée. On vérifie l'étanchéité du réacteur à l'azote sous une pression de 10 atm. On y fait ensuite le vide sous une pression résiduelle de  $1.10^{-2}$  mm de Hg et on le purge deux fois au tétrafluoroéthylène sous une pression de 0,5 atm en y faisant en-

suite le vide. On introduit ensuite dans le système désoxygéné de cette façon, du tétrafluoroéthylène jusqu'à une pression de 5 atm. La teneur du tétrafluoroéthylène en oxygène ne dépasse pas 0,001 % en volume. On effectue l'activation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage en irradiant le réacteur par des rayons gamma de  $^{60}\text{Co}$ , le débit de dose étant de  $1.10^{-2}$  rad/s. On conduit la réaction pendant 20 heures. La dose d'irradiation intégrée est de 720 rad. La température dans le réacteur est maintenue égale à 70 °C. Au fur et à mesure que le tétrafluoroéthylène est consommé, la pression baisse jusqu'à 4 atm, et on envoie dans le réacteur des portions nouvelles de monomère qu'est le tétrafluoroéthylène jusqu'au rétablissement de la pression initiale de 5 atm. L'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé lavé à l'eau et séché à +150 °C est de 8,1 g.

On partant de poudre de produit régénéré, sec et broyé on obtient par compression sous 400 kgf/cm<sup>2</sup> une plaque de 130x100x2 mm. On fritte l'ébauche libre obtenue à une température de 370 °C pendant 13 heures. Au cours des essais de cette plaque on enregistre les caractéristiques suivantes : masse volumique = 2,20 g/cm<sup>3</sup>, charge de rupture en traction = 180 kgf/cm<sup>2</sup>, allongement relatif à la rupture = 160 %.

#### Exemple 2.

On place dans un réacteur 100 g d'une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne des particules de 30 microns. On prépare le réacteur à la régénération d'une façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. La pression du tétrafluoroéthylène est égale à 2 atm. Le débit de dose de rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  est réglé sur 0,17 rad/s. On maintient dans le réacteur une température de 70 °C. On admet des portions nouvelles de tétrafluoroéthylène dans le réacteur en abaissant la pression jusqu'à 1 atm. On conduit la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé pendant 4 heures en interrompant l'irradiation toutes les 30 minutes. La durée totale d'irradiation est de 3 heures. La dose intégrée atteint 1836 rad. L'accroissement de masse du copolymère séquencé atteint 52 g.

Dans un essai à blanc effectué d'une façon analogue à ce qui a été décrit dans ce qui précède, mais en absence de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé, on obtient 1,2 g d'homopolymère de té-

trafluoroéthylène.

On fabrique à partir du produit régénéré, par moulage sous pression, une plaque de 130x100x2 mm sous une pression de 500 kgf/cm<sup>2</sup>. On fritte l'ébauche à l'état libre à une température de 370 °C pendant 2 heures après quoi on soumet la plaque à une trempe en la plongeant dans l'eau à température ambiante. Les essais de la plaque trempée donnent les caractéristiques suivantes : masse volumique = 2,18 g/cm<sup>3</sup>; charge de rupture en traction = 240 kgf/cm<sup>2</sup>; allongement à la rupture 220 %.

10 Exemple 3.

On place dans un réacteur 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne des particules de 18 microns. On prépare le réacteur, à l'exécution de la régénération, d'une façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. On stabilise la suspension aqueuse par un mélange d'acides perfluorocarboxyliques en C<sub>3</sub> - C<sub>5</sub> à raison de 0,005 % en poids. On maintient la pression du tétrafluoroéthylène aux environs de 3 atmosphères. Le débit de dose de rayonnement gamma de <sup>60</sup>Co est de 0,51 rad/s. On effectue la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé avec une activation périodique pendant 3 heures avec des interruptions toutes les 15 minutes. La durée totale de l'irradiation est de 2 heures, la dose intégrée est de 3672 rad. L'accroissement de masse du copolymère séquencé est égal à 20 g. La plaque obtenue par frittage à l'état libre a les caractéristiques suivantes :  
25 masse volumique = 2,21 g/cm<sup>3</sup>; charge de rupture en traction = 200 kgf/cm<sup>2</sup>; allongement relatif à la rupture = 210 %.

Exemple 4.

On place dans un réacteur 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne des particules de 30 microns. On prépare le réacteur à la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé d'une façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. On maintient la pression du tétrafluoroéthylène aux environs de 1 atm en admettant périodiquement des portions neuves de tétrafluoroéthylène lorsque la pression baisse dans le réacteur jusqu'à 0,1 atm. On effectue l'activation de la polymérisation séquencée par greffage en irradiant périodiquement par des rayonnements gamma de <sup>60</sup>Co (toutes les quatre minutes) à un débit de dose de 10 rad/s pendant 1 heure. La durée totale d'irradiation est de 16

minutes. La dose intégrée est égale à 9600 rad, l'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé est de  $\approx 15$ g. On prépare à partir du produit régénéré un échantillon d'essai d'une façon analogue à celle qui est décrite dans l'exemple 2. L'échantillon a les caractéristiques suivantes : masse volumique =  $2,23 \text{ g/cm}^3$ ; charge de rupture en traction =  $190 \text{ kgf/cm}^2$ ; allongement relatif à la rupture = 180 %.

#### Exemple 5.

On place 50 g d'une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne des particules de 20 microns dans un réacteur métallique. On désaère le réacteur et on le purge à deux reprises par du tétrafluoroéthylène sous une pression de 0,5 atm. Ensuite on fait le vide dans le réacteur jusqu'à une pression résiduelle de polytétrafluoroéthylène de  $1.10^{-2}$  mm de Hg. Puis on refroidit le réacteur contenant la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé à l'azote liquide jusqu'à une température de  $-196^\circ\text{C}$ . On irradie à cette température la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé par des électrons accélérés à un débit de dose de 100 rad/s pendant 1000 s. La dose intégrée est de  $1,10^5$  rad. Après l'activation on admet dans le réacteur 15 g de tétrafluoroéthylène à une température de  $-196^\circ\text{C}$ . Ensuite on porte la température dans le réacteur jusqu'à  $0^\circ\text{C}$  et on verse dans le réacteur 0,5 l d'eau bidistillée. Sous une agitation énergique de la suspension on porte la température dans le réacteur jusqu'à  $70^\circ\text{C}$  et à cette température on achève la copolymérisation séquencée par greffage. L'accroissement de la masse du copolymère séquencé greffé est de 12,2 g. L'échantillon de produit régénéré préparé d'une façon analogue à celle de l'exemple 2 a les caractéristiques suivantes : masse volumique =  $2,24 \text{ g/cm}^3$ ; charge de rupture à la traction =  $170 \text{ kgf/cm}^2$ ; allongement relatif à la rupture = 160 %.

#### Exemple 6.

On refroidit 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé jusqu'à  $-196^\circ\text{C}$  et on la soumet à un traitement aux plasmas sous une atmosphère d'hélium à une pression de 5 mm de Hg par une décharge haute fréquence pendant 8 minutes. A la suite du traitement aux plasmas la concentration en radicaux libres à la surface de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé est de  $1,2.10^{18}$  radicaux par gramme, ce qui correspond à une dose intégrée d'environ  $5.10^5$ .

rad. La poudre acquiert une nuance brunâtre. Après le traitement aux plasmas on place la poudre dans un réacteur où on admet à une température - 196 °C, 15 g de tétrafluoroéthylène. On effectue par la suite la régénération de polytétrafluoroéthylène usagé d'une façon  
5 analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 5. L'accroissement de masse est de 14,5 g, le produit de régénération a une coloration brun clair. L'échantillon du produit de régénération a les caractéristiques suivantes : masse volumique =  $2,25 \text{ g/cm}^3$ ; charge de rupture en traction =  $160 \text{ kgf/cm}^2$ ; allongement relatif à la rupture = 130 %. Etant donné la coloration du produit régénéré, il est  
10 préférable de l'utiliser dans des compositions avec le graphite, le coke et autres charges colorées.

Exemple 7.

On place 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne de particules de 45 microns et une dimension maximale de particules de 100 microns, dans un réacteur que l'on prépare pour la réaction de copolymérisation séquencée par greffage comme décrit dans l'exemple 1. On admet dans le réacteur du trifluorochloroéthylène jusqu'à une pression de 3 atm. On effectue l'activation par un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  à un débit de dose de 0,5 rad/s. La température de la réaction est de 35 °C, sa  
20 durée de 6 heures. La dose intégrée est de 10 800 rad. L'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé dans le produit régénéré modifié en polytétrafluoroéthylène usagé est de 10 g. On prépare à partir du produit régénéré une plaque de 130x100x2 mm que l'on fritte dans un moule fermé dans des conditions utilisées pour la transformation du polytrifluorochloroéthylène. Les résultats des essais sont les suivants ; masse volumique =  $2,30 \text{ g/cm}^3$ , charge de rupture en traction =  $160 \text{ kgf/cm}^2$ , allongement relatif à la rupture = 200 %.

30 Exemple 8.

On place dans un réacteur 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène ayant une dimension moyenne des particules de 60 microns. On prépare le réacteur à la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé d'une façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple  
35 1. Comme phase liquide on utilise du trifluorochloroéthylène condensé à une température de - 20 °C et sous une pression de 1 atm. On effectue l'activation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage par un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  ayant un débit de do-

se de 0,3 rad/s pendant 4 heures. La dose intégrée est de 4320 rad. L'accroissement de masse de copolymère séquencé greffé dans le produit de régénération modifié est de 12 g. L'échantillon préparé à partir du produit régénéré par extrusion a les caractéristiques suivantes : masse volumique =  $2,25 \text{ g/cm}^3$ , charge de rupture en traction =  $180 \text{ kgf/cm}^2$ , allongement à la rupture relatif = 250 %.

Exemple 9.

On prépare à partir d'une composition, contenant du polytétrafluoroéthylène et 20 % en poids de coke, 50 g d'une poudre ayant une dimension moyenne de particules de 30 microns. On effectue la préparation du réacteur à la régénération de la poudre de polytétrafluoroéthylène et de coke d'une façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. On crée dans le réacteur une pression de tétrafluoroéthylène égale à 2 atm et on conduit l'activation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage sous l'effet d'un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  ayant un débit de dose de 5 rad/s pendant 4 heures. L'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé est de 22 %. Le produit régénéré a une coloration grise. Les pastilles monolithiques de produit régénéré obtenues par frittage libre ont une masse volumique =  $2,24 \text{ g/cm}^3$ .

Exemple 10.

On place 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne de particules de 30 microns dans un réacteur où l'on verse ensuite 1 l d'eau bidistillée. On soumet le réacteur contenant la charge à une pression d'azote de 15 atm, puis on y fait ensuite le vide et on le purge à deux reprises avec du tétrafluoroéthylène. Ensuite on envoie dans le réacteur un mélange d'hexafluoropropylène et de tétrafluoroéthylène jusqu'à une pression de 10 atm, la pression partielle de l'hexafluoropropylène étant égale à 9 atm et celle du tétrafluoroéthylène à 1 atm.

On maintient une température dans le réacteur égale à + 70 °C. On active la réaction de régénération avec modification du polytétrafluoroéthylène usagé par un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  à un débit de dose de 1 rad/s. Au fur et à mesure de la consommation des monomères (essentiellement le tétrafluoroéthylène) on alimente le réacteur en tétrafluoroéthylène jusqu'à la pression initiale. On effectue la réaction pendant 10 heures. La dose intégrée est de 3600 rad. L'accroissement de la masse de copolymère séquencé greffé dans le pro-

duit de régénération modifié est de 10 g. La couche greffée se compose de 92 % en poids de tétrafluoroéthylène et de 8 % en poids d'hexafluoropropylène. On transforme le produit régénéré modifié en échantillons monolithiques sous pression et par compression à chaud.

5 Exemple 11.

On place une suspension aqueuse de 50 g de poudre de poly-tétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne de particules de 40 microns dans un réacteur que l'on prépare à la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé de façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. On crée dans le réacteur une pression de fluorure de vinylidène égale à 15 atm effectif. On effectue l'activation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage au moyen d'un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  pendant 5 heures à un débit de dose de 3 rad/s. à une température de 60 °C. La dose intégrée est de 54 000 rad, l'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé est égal à 12 g. On transforme le produit régénéré modifié à une température de 340 °C en une ébauche monolithique.

15 Exemple 12.

On place une suspension aqueuse de 50 g de poudre de poly-tétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne des particules de 30 microns dans un réacteur que l'on prépare à la régénération du polytétrafluoroéthylène usagé de façon analogue à celle qui a été décrite dans l'exemple 1. On admet dans le réacteur du fluorure de vinyle jusqu'à une pression de 30 atm. On effectue l'activation de la réaction de copolymérisation séquencée par greffage avec un rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  pendant 5 heures à un débit de dose de 5 rad/s et à une température de 100 °C. La dose intégrale est de 90 000 rad. L'accroissement de masse de copolymère séquencé est égal à 10,3 g. On transforme le produit régénéré modifié en une ébauche monolithique par compression à chaud.

25 Exemple 13.

Dans les mêmes conditions qu'à l'exemple 1, on utilise comme monomère fluoré un mélange de tétrafluoroéthylène et d'éthylène sous une pression de 50 atm. La pression partielle de tétrafluoroéthylène est de 2 atm, la pression partielle d'éthylène est de 48 atm. Le débit de dose du rayonnement de  $^{60}\text{Co}$  est de 15/rad/s, la température de la réaction est de 100 °C, la durée de la réaction est de 10 heures. La dose intégrée atteint 54 0000 rad. L'accroissement de



masse du copolymère séquencé est de 8,7 g. On transforme le produit de régénération modifié par compression à chaud en une ébauche monolithique.

Exemple 14.

5 On utilise dans les conditions de l'exemple 13 pour la régénération d'une suspension de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé, un mélange de fluorure de vinylidène à une pression partielle de 10 atm. eff. et d'éthylène à une pression partielle de 40 atm. Le débit de dose du rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  est égal à 20 rad/s, la  
10 durée de la réaction est de 14 heures. La dose intégrée est de 1008000 rad, l'accroissement de masse du copolymère séquencé est égal à 13,3 g. On transforme le produit régénéré modifié en un article monolithique sous pression à température élevée dans des conditions habituelles de transformation des copolymères fluorure de vinylidène - éthylène.  
15

Exemple 15.

On utilise dans les conditions de l'exemple 1, pour la régénération d'une suspension de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé un mélange de trifluorochloroéthylène à une pression partielle  
20 de 1 atm et d'hexafluoropropylène à une pression partielle de 9 atm. La pression totale dans le réacteur est égale à 10 atm. Le débit de dose du rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  est égal à 1 rad/s, la durée de la réaction est de 10 heures, la température de la réaction est de 60 °C. La dose intégrée est égale à 36 000 rad/s, l'accroissement  
25 de masse du copolymère séquencé greffé est de 8,7 g. On transforme le produit régénéré modifié en un échantillon monolithique par injection sous pression.

Exemple 16.

On soumet à une régénération, dans des conditions analogues  
30 à celles de l'exemple 1, une suspension de 50 g de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyennée de particules de 30 microns dans 1 litre de perfluorostyrène. La pression du tétrafluoroéthylène dans le réacteur est égale à 5 atm, la température à 30 °C, le débit de dose du rayonnement gamma de  $^{60}\text{Co}$  est de 0,2  
35 rad/s. La durée de la réaction est de 8 heures, la dose intégrée est de 5760 rad, l'accroissement de masse du copolymère séquencé greffé est de 7 g. On transforme le produit régénéré modifié en un article monolithique au moyen d'une extrudeuse à haute pression (ram-extruder).

# RE V E N D I C A T I O N S

1. Procédé de régénération de polytétrafluoroéthylène usagé caractérisé en ce qu'on effectue une copolymérisation séquencée par greffage amorcé par un rayonnement, d'un polytétrafluoroéthylène usagé avec au moins un des monomères fluorés répondant à la formule générale  $C_2F_xR_{4-x}$  dans laquelle x est un entier de 1 à 4 pour R = H, x = 3 pour R =  $CF_3$ , Cl,  $C_6F_5$ ,  $C_6H_5$ , par activation d'une poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension de particules ne dépassant pas 100 microns ou d'une suspension de la poudre dans l'eau ou dans l'un des monomères fluorés, par un rayonnement ionisant dans une atmosphère d'au moins un des monomères fluorés ou de gaz inertes, sous une pression allant jusqu'à 5 mm de Hg ou sous un vide de pression résiduelle ne dépassant pas  $1.10^{-2}$  mm de Hg, à une dose intégrée de  $1.10^3$  à  $1.10^6$  rad, à un débit de dose de  $1.10^{-2}$  à  $1.10^2$  rad/s, la teneur en oxygène ne dépassant pas  $2.10^{-3}\%$  en volume, à une température de  $-196^\circ C$  à  $+100^\circ C$  et sous une pression des monomères fluorés de  $10^{-1}$  à 50 atm.

2. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on utilise comme rayonnement ionisant un rayonnement gamma, des rayons X, un rayonnement bêta, des électrons accélérés.

3. Procédé suivant la revendication 1, caractérisé en ce qu'on effectue l'activation de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé par traitement aux plasmas.

4. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme monomère fluoré le tétrafluoroéthylène, on conduit la copolymérisation séquencée dans une suspension aqueuse de poudre de polytétrafluoroéthylène usagé ayant une dimension moyenne de particules ne dépassant pas 30 microns, on effectue l'activation de la suspension dans une atmosphère de tétrafluoroéthylène à une dose intégrée de  $1.10^3$  à  $1.10^4$  rad, à un débit de dose de  $1.10^{-2}$  à 10 rad/s, à une température de  $+70^\circ C$  et sous une pression de tétrafluoroéthylène de 0,1 à 5 atm.

5. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce qu'on utilise comme monomères fluorés des composés répondant à la formule générale  $C_2F_xR_{4-x}$  dans laquelle x est un entier de 1 à 4 pour R = H, x = 3 pour R = Cl, on effectue l'activation de la suspension du polytétrafluoroéthylène dans une atmos-

phère d'au moins un des monomères fluorés à une dose intégrée de  $1.10^3$  à  $1.10^5$  rad, à un débit de dose de  $1.10^{-1}$  à  $5.10$  rad/s et à une température de  $-20$  °C à  $+100$  °C.

6. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 et 5 2, caractérisé en ce qu'on utilise un mélange de monomères fluorés répondant à la formule  $C_2F_xR_{4-x}$ , x étant un entier de 1 à 4 pour  $R = H$ ; x = 3 pour  $R = Cl$ , d'éthylène de monochloroéthylène, d'un composé répondant à la formule  $C_2F_xR_{4-x}$  dans laquelle x = 3 et  $R = CF_3$ ,  $C_6F_5$ ,  $C_6H_5$ , on effectue l'activation de la suspension de 10 polytétrafluoroéthylène usagé dans une atmosphère du mélange de monomères à une dose intégrée de  $1.10^4$  à  $1.10^6$  rad, à un débit de dose de 1 à  $1.10^2$  rad/s, à température de  $30$  à  $100$  °C et à une pression du mélange de monomères de 1 à 50 atm.

7. Procédé suivant l'une quelconque des revendications 1 à 15 3 caractérisé en ce qu'on effectue d'abord l'activation de la poudre de polytétrafluoroéthylène usagé par un rayonnement bêta, par des électrons accélérés, par traitement avec des plasmas à des températures de  $-196$  °C à  $-130$  °C sous vide, la pression résiduelle ne dépassant pas  $1.10^{-2}$  mm de Hg, puis ensuite on admet dans le réacteur 20 au moins un des monomères fluorés répondant à la formule générale  $C_2F_xR_{4-x}$  dans laquelle x est un entier de 1 à 4 pour  $R = H$ , x = 3 et  $R = Cl$ , on élève la température à zéro degré centigrade, on ajoute à la poudre activée de polytétrafluoroéthylène de l'eau pour former une émulsion aqueuse et on achève la copolymérisation séquen- 25 cée par greffe à des températures de  $0$  à  $100$  °C.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☒ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**